

Hideo MIYAZAKI et al.
10/644,044 Filed 8/20/03
Birch, Stewart, Kidaschitz
Birch
703/205-8000
649-9089

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日
Date of Application: 2 0 0 2 年 8 月 2 1 日

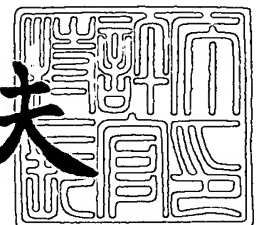
出 願 番 号
Application Number: 特 願 2 0 0 2 - 2 4 0 6 0 8
[ST. 10/C]: [J P 2 0 0 2 - 2 4 0 6 0 8]

出 願 人
Applicant(s): 富士写真フイルム株式会社

2 0 0 3 年 9 月 1 9 日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

今 井 康 夫



【書類名】 特許願

【整理番号】 31-2529

【提出日】 平成14年 8月21日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 C02F 11/06

【発明者】

 【住所又は居所】 神奈川県南足柄市中沼 2 1 0 番地 富士写真フイルム株式会社内

 【氏名】 宮崎 英男

【発明者】

 【住所又は居所】 東京都港区西麻布 2 丁目 2 6 番 3 0 号 富士写真フイルム株式会社内

 【氏名】 小沢 隆一

【特許出願人】

 【識別番号】 000005201

 【氏名又は名称】 富士写真フイルム株式会社

【代理人】

 【識別番号】 100105647

 【弁理士】

 【氏名又は名称】 小栗 昌平

 【電話番号】 03-5561-3990

【選任した代理人】

 【識別番号】 100105474

 【弁理士】

 【氏名又は名称】 本多 弘徳

 【電話番号】 03-5561-3990

【選任した代理人】

【識別番号】 100108589

【弁理士】

【氏名又は名称】 市川 利光

【電話番号】 03-5561-3990

【選任した代理人】

【識別番号】 100115107

【弁理士】

【氏名又は名称】 高松 猛

【電話番号】 03-5561-3990

【選任した代理人】

【識別番号】 100090343

【弁理士】

【氏名又は名称】 栗宇 百合子

【電話番号】 03-5561-3990

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 092740

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 0003489

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 アミノポリカルボン酸を含有する有機廃水の処理方法

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 アミノポリカルボン酸を含有する有機廃水に高速度電解酸化処理を施すことを特徴とするアミノポリカルボン酸を含有する有機廃水の処理方法。

【請求項 2】 高速度電解酸化処理が有機廃水中に浸漬された振動板を振動させて有機廃水を高速攪拌させて行なわれる電解酸化処理であることを特徴とする請求項 1 に記載のアミノポリカルボン酸を含有する有機廃水の処理方法。

【請求項 3】 振動板が複数個の単位振動板を配列させて構成された複合振動板であることを特徴とする請求項 2 に記載のアミノポリカルボン酸を含有する有機廃水の処理方法。

【請求項 4】 振動板の振動周波数が 1 0 cycle/sec 以上 1 0 0 cycle/sec 以下であることを特徴とする請求項 2 又は 3 に記載のアミノポリカルボン酸を含有する有機廃水の処理方法。

【請求項 5】 高速度電解酸化処理を施したアミノポリカルボン酸を含有する有機廃水を、さらに微生物によって処理することを特徴とする請求項 1 ～ 4 のいずれかに記載のアミノポリカルボン酸を含有する有機廃水の処理方法。

【請求項 6】 微生物による処理が、難生分解性化合物を分解する微生物による処理であることを特徴とする請求項 5 に記載のアミノポリカルボン酸を含有する有機廃水の処理方法。

【請求項 7】 高速度電解酸化処理によってアミノポリカルボン酸含有量が 1 . 5 ミリモル/L 以下に低減した有機廃水を、さらに微生物によって処理することを特徴とする請求項 5 又は 6 に記載のアミノポリカルボン酸を含有する有機廃水の処理方法。

【請求項 8】 微生物が担体に担持された微生物であることを特徴とする請求項 5 ～ 7 のいずれかに記載のアミノポリカルボン酸を含有する有機廃水の処理方法。

【請求項 9】 アミノポリカルボン酸が金属イオンの有機アミノカルボン酸

キレートとして有機廃水に含有されていることを特徴とする請求項 1～8 のいずれかに記載のアミノポリカルボン酸を含有する有機廃水の処理方法。

【請求項 10】 アミノポリカルボン酸類がエチレンジアミン四酢酸（EDTA）、1,3-プロピレンジアミン四酢酸（PDTA）、ジエチレントリアミン五酢酸（DTPA）から選ばれる少なくとも一つであることを特徴とする請求項 1～9 のいずれかに記載のアミノポリカルボン酸を含有する有機廃水の処理方法。

【請求項 11】 有機廃水が紙パルプ工業、写真工業、繊維工業、メッキ工業又は化粧品工業から排出される産業廃水あるいは農業廃水であることを特徴とする請求項 1～10 のいずれかに記載のアミノポリカルボン酸を含有する有機廃水の処理方法。

【請求項 12】 アミノポリカルボン酸を含有する有機廃水が電解メッキ廃水又は無電解メッキ廃水であることを特徴とする請求項 1～11 のいずれかに記載のアミノポリカルボン酸を含有する有機廃水の処理方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】

本発明は電気分解処理を用いた有機廃水、特にアミノポリカルボン酸を含有する有機廃水、の処理方法であり、とりわけ電気分解処理と微生物処理とを用いた有機廃水、特にアミノポリカルボン酸を含有する有機廃水の処理方法である。とりわけ無電解メッキ廃水などの産業廃水中の難生分解性のアミノポリカルボン酸を除去する廃水処理に関する。

【0002】

【従来の技術】

難生分解性のキレート剤、特にアミノポリカルボン酸は、工業用石鹼、写真産業、パルプ工業、メッキ工業等の諸分野で汎用されている。これらの諸分野から排出される産業廃水は、難生分解性であることに加えて、これらが表層水、具体的には河川水や地下水中に取り込まれる懸念が指摘されていて、例えばドイツでは難生分解性のキレート剤であるアミノポリカルボン酸の排出を自主規制してい

る。日本では現時点ではその使用・排出に係る規制は無いが、難生分解性のアミノポリカルボン酸が廃水のCOD値を嵩上げするので、CODの規制の上から難生分解性のアミノポリカルボン酸を含有する廃水のCOD値が問題となっている。

【0003】

従来、アミノポリカルボン酸含有廃水などの難生分解性廃水のCOD負荷を低減する処理方法としては、化学的処理法（特公昭57-37396号、特開昭61-241746号等）、逆浸透法（特開昭50-22463号）、活性汚泥法（特公昭55-49559号、特公昭51-12943号等）、電解酸化法（特開昭48-84462号、特開昭49-119458号等）等が知られている。しかし、これらの方法ではそれぞれ以下の様な欠点を持っている。

【0004】

化学的処理法は、過酸化水素、過硫酸塩、過ハロゲン酸塩、亜ハロゲン酸及び次亜ハロゲン酸添加による処理法が知られているが、高いCOD（化学的酸素要求量）値を有する廃液に対してはどれも処理効率が極めて悪く、常に必要以上に過剰の薬剤を使用することになり、運転経費が高くなってしまう。また、逆浸透法のように膜を使う場合には、廃水成分の吸着やよごれで頻繁に膜の交換が必要になり、運転経費が高くなりやすい。

活性汚泥法については、運転経費は安く済むものの、生分解性の乏しい素材に対しての効果は薄く、特にEDTA（エチレンジアミン四酢酸）等のアミノポリカルボン酸含有廃水はほとんど処理されない。

【0005】

電解酸化法は、強力な酸化力を有するが、①高いCOD値を持つ廃液については酸化分解するに際し、大量の電流を必要とするため設備費が高く処理時間が長い。②有機化合物の分解は多くの場合、酢酸、プロピオン酸等の低級脂肪酸のレベルで止まり、これらはBOD（生物学的酸素要求量）負荷を持つため、BOD値の低減が十分でなくなる、等の問題点を有する。

オゾン分解法による廃水処理も可能ではあるが、処理コストが大きいことが制約となっている。

【0006】

これら難生分解性化合物は、従来の活性汚泥処理では殆ど分解されず、それに代わる方法も上記のように効果的でないため、COD規制値以下とするためには廃水を希釈してから排出する希釈法がもっとも一般的な対処方法であるが、希釈法はコストが高いたくだけでなく、排出されるCODの総量は変わらない。そのため、排水中のCODを実質的に低減する本質的な解決手段が望まれている。

【0007】**【発明が解決しようとする課題】**

本発明は、上記した背景からなされたものであり、その目的は、上記難生分解性の廃水の中でも代表的なアミノポリカルボン酸を含有する廃水を対象として、該廃水のCODを実質的に低減させ、かつ低コストで処理可能な廃水処理方法を提供することである。

【0008】**【課題を解決するための手段】**

本発明者は、上記の問題について、その解決手段を鋭意検討した結果、下記の方法によって課題を解決できることを見出した。すなわち本発明は下記の通りである。

【0009】

1. アミノポリカルボン酸を含有する有機廃水に高速度電解酸化処理を施すことを特徴とするアミノポリカルボン酸を含有する有機廃水の処理方法。
2. 高速度電解酸化処理が有機廃水中に浸漬された振動板を振動させて有機廃水を高速攪拌させて行なわれる電解酸化処理であることを特徴とする上記1に記載のアミノポリカルボン酸を含有する有機廃水の処理方法。

【0010】

3. 振動板が複数個の単位振動板を配列させて構成された複合振動板であることを特徴とする上記2に記載のアミノポリカルボン酸を含有する有機廃水の処理方法。
4. 振動板の振動周波数が10 cycle/sec以上100 cycle/sec以下であることを特徴とする上記2又は3に記載のアミノポリカルボン酸を含有する有機廃水の処

理方法。

【0011】

5. 高速度電解酸化処理を施したアミノポリカルボン酸を含有する有機廃水を、さらに微生物によって処理することを特徴とする上記1～4のいずれかに記載のアミノポリカルボン酸を含有する有機廃水の処理方法。

6. 微生物による処理が、難生分解性化合物を分解する微生物による処理であることを特徴とする上記5に記載のアミノポリカルボン酸を含有する有機廃水の処理方法。

7. 高速度電解酸化処理によってアミノポリカルボン酸含有量が1.5ミリモル/L以下に低減した有機廃水を、さらに微生物によって処理することを特徴とする上記5又は6に記載のアミノポリカルボン酸を含有する有機廃水の処理方法。

8. 微生物が担体に担持された微生物であることを特徴とする上記5～7のいずれかに記載のアミノポリカルボン酸を含有する有機廃水の処理方法。

【0012】

9. アミノポリカルボン酸が金属イオンの有機アミノカルボン酸キレートとして有機廃水に含有されていることを特徴とする上記1～8のいずれかに記載のアミノポリカルボン酸を含有する有機廃水の処理方法。

10. アミノポリカルボン酸類がエチレンジアミン四酢酸(EDTA)、1,3-プロピレンジアミン四酢酸(PDTA)、ジエチレントリアミン五酢酸(DTPA)から選ばれる少なくとも一つであることを特徴とする上記1～9のいずれかに記載のアミノポリカルボン酸を含有する有機廃水の処理方法。

【0013】

11. 有機廃水が紙パルプ工業、写真工業、繊維工業、メッキ工業又は化粧品工業から排出される産業廃水あるいは農業廃水であることを特徴とする上記1～10のいずれかに記載のアミノポリカルボン酸を含有する有機廃水の処理方法。

12. アミノポリカルボン酸を含有する有機廃水が電解メッキ廃水又は無電解メッキ廃水であることを特徴とする上記1～11のいずれかに記載のアミノポリカルボン酸を含有する有機廃水の処理方法。

【0014】

上記の本発明の第1の特徴は、従来の電解酸化処理のみでは長時間の電解を行なってもCOD値が十分レベルまで低減できないアミノポリカルボン酸を含有する有機廃水を、高速度電解酸化処理法によって処理することによって、従来の電解酸化処理のみでは得られなかった高酸化速度で高処理効率のCOD低減処理を可能としたことである。

本発明の第2の特徴は、上記の高速度電解酸化処理法にさらに微生物処理を組合せたことであり、この組み合わせによって一層の高酸化速度と高処理効率のCOD低減処理を実現させたことである。この組み合わせ処理においては、特に微生物処理が難生分解性化合物を分解可能な微生物による処理である場合にとくにCOD低減作用が大きく効果的である。

以下、本発明の詳細を、実施の形態を通じて更に説明する。

【0015】

【発明の実施の形態】

(アミノポリカルボン酸を含有する有機廃水)

本発明の対象であるアミノポリカルボン酸を含有する有機廃水は、前記したように難生分解性化合物すなわち、従来の活性汚泥ではほとんど分解されない化合物であり、難生分解性化合物は具体的にはMITI法で生分解試験を行ったときの生分解率が50%以下の化合物を指している。

【0016】

本発明の対象であるアミノポリカルボン酸を含有する有機廃水は、アミノポリカルボン酸をそのままでは放流できない高濃度レベルで含有する廃水であり、具体的には、EDTA（エチレンジアミン四酢酸）、DTPA（ジエチレントリアミン五酢酸）、PDTA（1, 3-プロパングジアミン四酢酸）等の有機アミノポリカルボン酸類を含む産業廃水であって、「アミノポリカルボン酸」には、遊離酸、アルカリ金属塩などの水溶性金属塩やアンモニウム塩、アルカリ土壌金属や重金属と錯結合した金属錯体（金属キレート）などのいずれの形態のアミノポリカルボン酸も含まれる。

【0017】

これらのアミノポリカルボン酸含有廃水の例としては、写真処理関連の廃水、パ

ルプ工業やメッキ工業等の施設からの難生分解性のキレート剤含有廃水、中でも無電解メッキ廃水、工業用洗剤及び家庭用洗剤を扱う施設からの廃水、食品工業の洗浄廃水などの廃水が挙げられる。しかし、本発明は、これらの廃水に限定されることなくアミノポリカルボン酸などの難生分解性の有機化合物を直接放流できないような高いレベルで含有するいずれの廃水にも効果的に適用することができる。

このような有機廃水のCOD値は、当該地域の排出規制レベルを超えていて、多く場合20ppmから数万ppmにわたっており、より多くの場合に100から1000ppm程度である。

【0018】

(高速度電解酸化処理)

本発明の廃水処理方法に特徴的に用いられる高速度電解酸化処理について、説明する。本発明に適用される高速度電解酸化処理は、振動板を備えた攪拌装置を用いて電解液（すなわちアミノポリカルボン酸含有有機廃水）を振動板の振動によって攪拌させて電解酸化を行なう処理方式が好ましく、振動周波数を適当に選択することによって、極めて高い電解酸化速度とCOD低減効果が得られる。

【0019】

本発明に好ましく用いられる攪拌装置は、振動板を電動機と結合させて電動機の回転を振動板の振動に変換させ、その振動によって電解液に攪拌作用を及ぼさせる方式のものである。その振動周波数は、10cycle/sec以上100cycle/sec以下であり、好ましくは15cycle/sec以上80cycle/sec以下であり、より好ましくは20cycle/sec以上60cycle/sec以下である。

【0020】

また、前記の好ましい攪拌装置は、少なくとも1個の振動板を有するものであるが、好ましくは複数個の振動板を配列させた構成である。複数個の振動板からなる攪拌装置の場合は、振動板の配列の形態は、好ましくは振動板の板面が一平面内になるように一列に並べた形態、振動板を板面を並行にして板面方向に直角方向に重ね合わせた多段式の形態、あるいは振動板の板面同士は並行であるが、板面が重ね方向と斜めになるように重ね合わせた斜め多段式形態のいずれであっ

てもよいが、いずれの場合も各振動板の間に液流が確保されるように振動板同士は互いに一定間隔を置いて配列される。その間隔は、1～200mmであり、好ましくは2～150mm、より好ましくは、3～100mmである。

【0021】

また、振動板の形状は矩形、楕円形、梯形、正方形、矩形又は正方形の各稜に丸みを持たせた形のいずれでもよいが、好ましくは矩形又はその稜に丸みを与えた形である。振動板のサイズは、電解酸化槽の大きさに応じて適宜選択することができる。目安としては振動板の片面の面積が電解槽断面積の $1/1000 \sim 1/5$ であり、好ましくは $1/50 \sim 1/5$ である。その厚みは振動板が金属板の場合はその長辺（長径）の $1/100 \sim 1/5$ であり、好ましくは $1/10 \sim 1/20$ であり、振動板が樹脂板の場合は、 $1/50 \sim 1/5$ であり、好ましくは $1/20 \sim 1/10$ である。

【0022】

攪拌装置は、1個の電動機と1個の振動板又は1個の電動機と1組の振動板群から構成されており、1個の電動機と複数組（好ましくは2組）の振動板群から構成されていてもよい。

【0023】

振動板は、前記のアミノポリカルボン酸含有有機廃水の電解酸化過程で腐食されない材料であり、各種ステンレススチール、チタン合金、鉄などの金属又はこれらの金属板に樹脂被覆を施した材料、あるいはアクリル樹脂、ポリカーボネート樹脂、フェノール樹脂、ポリアミド樹脂、塩化ビニル系の樹脂であって、架橋されたものが好ましい。好ましくは金属板である。

【0024】

上記の仕様の高速度電解酸化装置が、従来は長時間を要し、かつ分解率も不十分であったアミノポリカルボン酸含有廃水を短時間で高分解効率で分解できる理由は、十分に解明されていないが、従来の電解酸化では電極表面近傍に効率の良い攪拌がなされず、電解反応が速やかに進行しなかったのに対して本発明の方法によれば強力な攪拌手段により電極表面近傍が乱流状態となって境界膜が薄くなり、反応速度を格段に高めることができるようになったものと考えている。

【0025】

本発明の方法に用いられる好ましい高速度電解酸化装置は、上記の振動板による高効率攪拌がその特徴であるが、攪拌機構以外に付いては従来汎用の電解酸化装置と同じ装置が用いられる。

電極としては陽極酸化を連続的行っても消耗しない貴な電極なら特に制限なく使用できるが、酸化されにくい十分に貴な極が好ましい。具体的には二酸化鉛、白金、白金イリジウム、二酸化イリジウムなどでチタン基材の表面を掩ったもの、（例えば、商品名エクセロード、日本カーリット社製）が好ましい。これらの陽極は高電圧をかけることができ、アルコール、アルデヒド、カルボン酸などを効率よく電解酸化できる。1電極対あたり2～10V、好ましくは2～8Vの電圧を使用する。

【0026】

一方陰極としては電解停止中に腐蝕を起こさないよう耐蝕性と通電性を持つものなら何でも良いが、ステンレス板（又は棒）が最も好適である。もちろん各種の炭素電極や種々の金属電極も使用できる。陽・陰極対はそれぞれの電極板を1枚ずつ適当間隔で相対させたり、あるいは陽極を中に両側から陰極板を挟むあるいは陰極を中に両側から陽極で挟むようなサンドイッチ型の対など適宜な構造がとられる。ここで電極の形状は線状、板状、網状、布状、球状などいずれの形状でも良いが、電極の表面積が大きいものほど好ましい。

【0027】

電解槽は連続式、回分式のいずれでもよい。さらに電解触媒として、金属あるいは金属化合物などを添加してもよい。

【0028】

電流と、時間の積で表わされる通電量は、COD値に対する当量に対して0.1倍から1000倍、好ましくは0.5倍から100倍である。ここでCOD値に対する当量とは、COD値を酸素の原子量で除去したものとファラデー定数との積の2倍として表わされる。

【0029】

上記の要件を備えた高速度電解酸化処理装置であれば、いずれの装置でも本発

明の有機廃水処理方法に適用できるが、好ましく適用できる装置としては、例えば日本テクノ（株）製超高速電解酸化処理装置BCナインなどが挙げられる。

【0030】

（微生物による処理）

本発明の高速電解酸化処理を用いる有機廃水処理方法は、電解酸化処理に続いて、微生物による処理をさらに施すことによって、発明の目的とするアミノポリカルボン酸分解作用やCOD低減効果が一層高められる。したがって、つぎに該微生物処理に付いて説明する。

【0031】

本明細書の記述においては、「生分解」を単に「分解」、「難生分解」を単に「難分解」、「アミノポリカルボン酸などの難生分解性の化合物を分解可能な微生物」を「特定微生物」、と呼ぶこともある。また、生物処理観点から述べる個所では、分解作用を営む「微生物」を「分解菌」又は単に「菌」と呼ぶこともある。

好ましい微生物処理は、通常行なわれる活性汚泥処理及び難生分解性化合物を分解することができる微生物による処理、並びにそれらの組み合わせ処理である。

活性汚泥処理は、汎用の活性汚泥処理法のいずれをも用いることができ、それらは成書、例えば環境技術研究会：下水・廃水・汚泥処理ハンドブック第2部第3章（理工新書、1977刊）に詳記されている。

【0032】

＜特定微生物＞

本発明に用いられる特定微生物は、少なくともアミノポリカルボン酸を分解可能な微生物である。

EDTAなどの金属キレート剤やそれらが重金属と錯結合した重金属キレートなどのアミノポリカルボン酸を分解する能力を有する特定微生物には、バチルス属に属する細菌として、バチルス エディタビダス(Bacillus edibacillus)、バチルス サブチリス(Bacillus subtilis)、バチルス メガテリウム(Bacillus megaterium)、バチルス スファエリカス(Bacillus sphaericus)などがあげられ

る。これらは、例えば、*Bacillus edtabidus*-1 (微工研菌寄 第 1 3 4 4 9 号)、*Bacillus subtilis* NRIC 0068、*B. megaterium* NRIC 1009、*B. sphaericus* NRIC 1013 などとして容易に入手することができる。

【 0 0 3 3 】

別の E D T A 分解能を有する特定微生物としては、特開昭 5 8 - 4 3 7 8 2 号に記載のシュードモナス属やアルカリゲネス属、*Applid and Environmental Microbiology* vol. 56, p. 3346-3353 (1990) に記載のアグロバクテリウム属の菌種、*Applid and Environmental Microbiology* vol. 58, No. 2, Feb. 1992, p. 671-676 に記載の Gram-negative isolate が挙げられる。これらのうち、例えば、シュードモナス・エディタビダス (*Pseudomonas editabidus*) は、*Pseudomonas editabidus* - 1 (微工研菌寄第 1 3 6 3 4 号) として入手できる。

【 0 0 3 4 】

さらに別の E D T A 分解能を有する微生物としては、海洋性菌類であるバチルス・エディタビダス (*Bacillus editabidus*) 及びメソフィロバクター・エディタビダス (*Mesophilobacter editabidus*) が挙げられる。この有機アミノカルボン酸類分解菌バチルス・エディタビダス (*Bacilluseditabidus*) は、*Bacillus editabidus* - M 1 (微工研菌寄第 1 4 8 6 8 号) 及び *Bacillus editabidus* - M 2 (微工研菌寄第 1 4 8 6 9 号) の属する種である。又、有機アミノカルボン酸類分解菌メソフィロバクター・エディタビダス (*Mesophilobacter editabidus*) は、*Mesophilobacter editabidus* - M 3 (微工研菌寄第 1 4 8 7 0 号) の属する種である。

【 0 0 3 5 】

なお、投与される特定微生物としては、既に単離されている上記微生物のほか、土壌等、例えばアミノポリカルボン酸を製造又は取り扱う事業場の廃水に接する土壌、から目的に応じて新たにスクリーニングしたものも利用でき、複数の株の混合系でもよい。なお、スクリーニングにより分離したものの場合それが未同定のものでも良い。

【 0 0 3 6 】

<微生物処理の形態>

本発明において、特定微生物を用いる前記の有機廃水の微生物処理は、電解酸化処理した有機廃水に微生物としては上記の特定微生物のみを用いて処理する方法でも、また特定微生物による処理と活性汚泥処理とを組み合わせた処理であってもよい。組み合わせ処理の場合は、使用される活性汚泥は、一般に用いられているいずれの汚泥であってもよく、特定の標準汚泥である必要はない。例えば、都市下水の終末処理場、工場その他の大型施設の端末廃水処理場などから入手した返送汚泥を処理対象の廃水で馴化した汚泥を用いることができる。有機廃水が、アミノポリカルボン酸などの難生分解性化合物のほかに、生分解性化合物を含む廃水である場合には、特に後者の組み合わせ処理が効果的である。

【0037】

<特定微生物と活性汚泥とを組み合わせた処理の形態>

特定微生物処理と活性汚泥処理とを組み合わせた処理についてさらに説明する。特定微生物はアミノポリカルボン酸などの難分解性化合物を分解するとはいうものの、単純に従来の活性汚泥槽に特定微生物を添加しても、一般には活性汚泥槽に従来から存在する微生物が優勢に活動し、特定微生物の活動が抑制され、特定化合物の分解が進まない。本発明者は、活性汚泥槽中に難生分解性化合物を分解し得る特定微生物と活性汚泥の微生物とを両者ともに機能する状態で混在できる条件を見出している。このような共存の条件は、（１）両微生物の濃度と濃度比の最適化、（２）特定微生物の添加段階の選択、（３）特定微生物を活性を持続できるような担体に担持させた形態の採用、（４）とりわけ包括固定化の採用のいずれか又はそれらの組み合わせである。

【0038】

（１）の両微生物の濃度と濃度比の最適範囲は、特定微生物、特定化合物及び廃水の性質によって最適比は変化するので、それぞれの場合について条件が選択される。

一般的には、特定微生物は廃水 1 m³あたり乾燥重量で 10 g ～ 50 kg 好ましくは 20 g ～ 5000 g 程度含有させる。また、活性汚泥中の微生物は通常用いられる濃度で含有させる。

活性汚泥中の微生物と特定微生物の固体数の比は、両微生物が混在している個所

において 0.005～200、多くの場合に好ましくは 0.05～20、より好ましくは 0.1～10 の比率が選択される。

(2) の特定微生物の添加段階を選択する処理方法は、好ましくは活性汚泥槽が廃水流入口から処理された廃水の流出口へと流路を形成した処理槽（2 槽以上が結合して順次処理される複合処理槽を含む）に好ましい方法であり、活性汚泥中の微生物の活動が活性汚泥処理のはじめの段階で活発であり、生分解の進行と共に次第にその活性が減少することを利用して、特定微生物を廃水処理の進行の途中に添加する（複合処理槽の場合は、具体的には第 2 槽以降に添加する）ことにより、活性汚泥中の微生物による生分解性化合物の分解とともに特定化合物の分解も十分に進行するようにした方法である。

【0039】

本発明は、特定微生物を活性汚泥槽に直接添加することを排除するものではないが、上記（3）の特定微生物を活性持続可能な形態としては、担体に担持された形で添加する方法が効果的である。特定微生物を担持させる場合は、担体表面への単なる吸着による担持でもよいが、固定化担体に担持させるとさらに有利である。すなわち固定化担体を用いると微生物の活性が高くなり、分解期間が短縮されるため、この形態がより好ましい態様である。

とりわけ、（4）に挙げた微生物を包括固定化して添加する形態が微生物の活動を安定かつ活性化する。上記（3）及び（4）の具体的方法としては、公知の各種方法を用いることができる。

上記の本発明の廃水処理方法によって、高い COD 値の有機廃水を電解酸化処理及び特定微生物による生物処理、あるいは電解酸化処理及び特定微生物と活性汚泥とを組み合わせた生物処理によって具体的には 100～数万 ppm の廃水の COD 値を半減あるいは数 ppm 程度までに低減させることができる。

【0040】

< 特定微生物担持用担体及び担持方法 >

次に、上記（3）及び（4）に挙げた特定微生物担持用担体及び担持方法について説明する。

微生物担持用担体としては、特定微生物を担持して汚染土壤に投与できる

材料であれば、いずれの公知材料をも使用できるが、有用微生物の効果的な担持という点から、担体表面に微生物が強く吸着するもの、微生物を微小孔隙中へ侵入させることにより保持力を高めることができるような多孔性のもの、マイクロ粒子が凝集して実質的に吸着あるいは吸蔵表面を増大させたものが望ましい。

具体的には、セルロース、デキストラン、アガロースのような多糖類；コラーゲン、ゼラチン、アルブミンなどの不活化蛋白質；イオン交換樹脂、ポリビニルクロライドのような合成高分子化合物；セラミックスや多孔性ガラスなどの無機物；寒天、アルギン酸、カラギーナンなどの天然炭水化物；さらにはセルロースアセテート、ポリアクリルアミド、ポリビニルアルコール、エポキシ樹脂、光硬化性樹脂、ポリエステル、ポリスチレン、ポリウレタンなど包括担体とし得る高分子化合物などがあげられる。また、リグニン、デンプン、キチン、キトサン、濾紙、木片等からなるものも利用できる。

【0041】

特定微生物の担持・固定化の中でも、とくに微生物が担体物質中に取り込まれた担持形態、すなわち包括固定化、がとくに好ましい。

好ましい担体の形状としては、ほぼ球状、ほぼ立方体状、ほぼ直方体状、円筒状あるいはチューブ状であり、なかでも製造し易いほぼ球状、あるいは比面積を大きくできるほぼ直方体状であることが好ましい。担体の製造方法としては、既知の任意の方法を用いることができる。例えば微生物と担体物質(又はその前駆体)の混合溶液を不溶解性液体中に滴下して液体中で液滴を固化させて微生物担持担体粒子の分散物を作る方法、微生物と担体物質(又はその前駆体)の混合溶液を低温化、ゲル化剤や固化剤の添加などの方法で固化させた後、固化体を適当なサイズに裁断して微生物を担持した直方体粒子を得る方法、微生物と担体物質(又はその前駆体)の混合溶液を押し出しノズルから不溶解性液体中に注入して液体中で固化させて微生物担持担体の糸状の固化物を得てこれを適当に裁断して円筒状粒子を作る方法、またこのときの押し出し成形のダイを環状として円環状(チューブ状)の微生物担持担体粒子を得る方法を挙げることができる。

【0042】

包括固定化法の特徴は、菌体を高濃度に保持できるため、処理効率を向上させる

ことができ、増殖の遅い菌を固定化できることである。また、pH、温度等の条件変化に対する耐性が広く、高負荷状態にも耐え得ることでもある。包括固定化法としては、アクリルアミド法、寒天-アクリルアミド法、PVA-ホウ酸法、PVA-冷凍法、光硬化性樹脂法、アクリル系合成高分子樹脂法、ポリアクリル酸ソーダ法、アルギン酸ナトリウム法、K-カラギーナン法等、微生物を閉じ込めることができ、担体中で微生物の活性を維持しつつ、物理的強度が大きく長時間の使用に耐え得るものならば種類を問わない。

【0043】

最も一般的には、合成高分子の含水ゲル中に固定化する方法が挙げられる。含水ゲル中に固定化する具体的方法は、担体の成形を、種汚泥を担体溶液或いは担体前駆物質溶液と混合した後、固定液或いは架橋剤液中に滴下して行う方法、固化する前に型に入れて成形する方法、固化した後に成形する方法等がある。このような成形法により、担体を球、円柱、立方体、長方体等のペレット状にする。この場合、担体の表面に凸凹をつけてもよい。ペレットの粒径としては、0.1～5mm程度が良く、粒径が0.1mmより小さい場合には、担体と処理水の固液分離が困難になり、粒径が5mmより大きい場合には、担体内部まで酸素が拡散しなくなり、担体内部の微生物の生存が困難になる。

使用し得る高分子含水ゲルとしては、カラギーナン、アルギン酸、エチルサクシニル化セルロースのような多糖類やコラーゲン等の天然有機高分子物質、ポリエチレングリコールプレポリマー（PEG）、ポリビニルアルコール（PVA）、ポリアクリルアミド等の合成高分子樹脂、その他、常温放置又は微生物が死滅しない程度の温度で固化し、固化後に微生物を液中に放出しないものであれば、任意の高分子物質を使用することができる。

【0044】

含水ゲルへの包括固定化法の代表例としてアクリルアミド法の場合の微生物固定化ゲルの調製法について説明する。固定化ゲルは、架橋剤（例えば、N，N'-メチレンビスアクリルアミド）を含有したアクリルアミドモノマー溶液と細菌（MLSS 20,000ppm程度の濃縮菌体）とを懸濁し、重合促進剤（例えば、N，N，N'，N'-テトラメチルエチレンジアミン）、重合開始剤（例えば

、過硫酸カリウム)を添加し、3mm径の塩化ビニル製チューブ等の成型形に入れ、20℃で重合し、重合終了後、成型形から押し出し、一定の長さに切断して得られる。固定化ゲルの表面の細孔は、細菌より小さいため、包括固定化した細菌はリークしにくく、内部で増殖し、自己分解する。土壌中の汚染成分のみが細孔よりゲル内部に入り込み、内部の細菌により処理される。

合成高分子の含水ゲル中に固定化する方法は、特開平10-263575号公報にも開示されている。

【0045】

また、別の包括固定化方法としては、活性炭粒子に固定化する方法が挙げられる。

使用される活性炭としては、木炭、石炭、コークス、ヤシガラ、樹脂、石油ピッチなどを原料として製造されたものをあげることができ、これら木質系、石炭系、樹脂系、ピッチ系などの各種原料炭化物を、ガス賦活法、水蒸気賦活法、塩化亜鉛やリン酸などの薬品で賦活する薬品賦活法などの方法により賦活したものが好ましい。なかでも、木質系の活性炭は、表面及び内部に網目構造を有しているため、微生物が棲息しやすく、かつ有機物や臭い成分の吸着能に優れており、しかも機械的強度にも優れているので好ましい。木質系の活性炭を薬品賦活したものはさらに好ましい。

【0046】

活性炭の品質としては、充填比重が0.10~0.70g/cc、好ましくは0.15~0.60g/cc、比表面積が300~2800m²/g、好ましくは600~2500m²/g、細孔半径10nm~500μmの範囲の細孔容積が0.1~2.5ml/g、好ましくは0.15~2.5ml/gのものが好適である。活性炭の粒子径は、あまり小さいと処理水の固液分離が困難となり、あまり大きいと廃水との接触面積が小さくなるので、0.1~8mmのものが実用的であり好ましい。

活性炭中に固定化する方法は、特開平11-77074号公報にも開示されている。

【0047】

また、さらに別の包括固定化方法としては、特定微生物を炭素繊維布に固定化す

る方法もある。担体として用いられる炭素繊維は、例えば、石炭ピッチを高温で熔融紡糸し、不融炭素化して得られる繊維である。好ましくは、径 $1 \sim 30 \mu\text{m}$ の炭素繊維からなる厚さ $0.3 \sim 6.0\text{mm}$ 、単位重量 $20 \sim 300\text{g/m}^2$ の炭素繊維製布を用いる。

微生物担体を炭素繊維製とすれば、活性汚泥槽内での特定微生物の寿命が長い担体とすることができ、かつ単位面積当たりの微生物量を多くできるので、特定化合物の生物処理効率の向上を図ることができる。

【 0 0 4 8 】

微生物担体を形成する炭素繊維製布の炭素繊維径、接合材料、布の厚さ、布の単位重量などは、微生物の付着量、被処理水の流れやすさ、微生物担体の作成しやすさ及び強度などを勘案して適当に選択することができる。例えば、径 $1 \sim 30 \mu\text{m}$ の炭素繊維からなる厚さ $0.3 \sim 6.0\text{mm}$ 、単位重量 $20 \sim 300\text{g/m}^2$ の炭素繊維布であれば、長期間使用しても強度劣化せず且つ生物処理槽の固定床に適する微生物担体が形成できる。

【 0 0 4 9 】

これらの 担持法とくに固定化法のより具体的な方法については「微生物固定化法による排水処理」須藤隆一編著（産業用水調査会）、稲森悠平の「生物膜法による排水処理の高度・効率化の動向」、水質汚濁研究, vol. 13, No. 9, 1990, p. 563-574、稲森悠平らの「高度水処理技術開発の動向・課題・展望」、用水と廃水, vol. 34, No. 10, 1992, P. 829-835 などに記載されている。

【 0 0 5 0 】

微生物担持担体としては、上記した担体のほかに土壌浄化用微生物製剤 Biotrack DOL や SurfClean などの製剤（いずれもサイブロンケミカルズ日本(株)）を用いることができる。

【 0 0 5 1 】

< 特定微生物を用いる廃水処理操作 >

特定微生物の添加方法は、非流路型処理槽の場合は処理槽内に均一に分散すべく添加がなされる限り、また、前記（3）及び（4）に述べた流路形成型処理槽の場合は添加個所近傍に速やかに分散されるように添加がなされる限り、いかなる

方法であってもよい。例えば、処理槽の曝気または攪拌機等による攪拌を行ないながら、微生物を収納容器から手動で直接投入してもよい。

【0 0 5 2】

廃水を処理する非流路型単一構成、流路型処理槽又は複数構成の処理槽のいずれにおいても処理槽全体の容量と滞留期間は、廃水量によって異なるが、一般的には処理槽全体における廃水の滞留時間が0.2日から20日程度になるように調整される。特に滞留時間が0.5日から5日程度になるように調整されるのが好ましい。

また、複数構成処理槽の場合には、槽数には制限は無いが、効率、装置費用の観点から2ないし3槽が好ましい。

特定微生物を用いる、活性汚泥を用いる、あるいはその両方を組み合わせた廃水処理は、pH、DO（溶存酸素）、処理前後のCOD値等を測定して管理される。pHは4.0～8.5、好ましくは4.5～8.0であり、廃水の性質に応じて更に狭い管理幅が選択される。DOは5.0mg/l～15.0mg/l、好ましくは7.0mg/l～13.0mg/lである。pHは、酸またはアルカリの添加により、DOは曝気量の調節によって制御できる。

【0 0 5 3】

アミノポリカルボン酸の濃度測定は、直接の定量も可能であるが、管理上の実際的方法としては、濃度に対応する値としてCODを用いるのが实际的である。CODの測定は、微生物処理槽への入口と処理槽からの出口（複数槽の構成の場合は最終槽からの出口）の双方の濃度を測定する方法が好ましい。ただし、廃水処理が安定しているのであれば、処理管理上は、処理槽からの出口においてのみ測定することもできる。

【0 0 5 4】

廃水処理操作の状況をCODの測定によってモニターする場合、COD値を測定する装置としては、例えば（株）COS製OD-1000/1100、HORIIBA製CODA-211/212、日立ハイテクノロジーズ製平沼全自動COD測定装置 COD-1500等の市販装置が挙げられるが、これらに限定されず、COD値を測定できる汎用の装置を用いることができる。

【0055】

微生物処理槽には、廃水中の微生物や特定微生物の活動状態に応じて、必要によりそれぞれ適当量の栄養源を投与して、両微生物の活性を維持する。

栄養源は、微生物の生育に適当な炭素源、窒素源或いは有機栄養源無機塩からなる。有機栄養源としてポリペプトン、酵母エキス、肉エキス、糖蜜等、無機栄養源として各種リン酸塩、マグネシウム塩などが投与され、その添加量は、有機栄養源は廃水量の0.001～5質量%、好ましくは0.01～1質量%であり、無機栄養源は有機栄養源の0.1～1質量%程度である。この量は、限定的ではなく、廃水の性質や状態によって適宜選択される。

【0056】

栄養源を投与する際の添加方法は、処理槽内に均一に分散すべく添加がなされる限り方法は問わない。例えば、栄養源を水溶液の形で投与する場合は、処理槽を曝気または攪拌機等による攪拌を行いながら、送液ポンプ或いは手動にて溶液タンク或いは容器より添加するのがよく、粉体等の固形のまま投与する場合には投入ホッパーや運搬器具を介して投入できる。

【0057】

また、カラギーナン、アルギン酸などの、ゲル状包括担体に栄養物を含有させて徐放効果を発揮させることもでき、その方法としては、1) 栄養物を含む溶液とゲル化材料（カラギーナン、アルギン酸など）を含む溶液と混合した後、2) ゲル化とともに担体を形成させて担持担体を得る方法などがある。

微生物処理槽内の特定微生物の活動が低下してきた場合、栄養源を添加して、数日間、COD値の変化をモニターし、低下程度が回復しない場合、対象の微生物の添加を行なうのが望ましい。微生物を添加してもCOD値の低下程度が回復しない場合は、何らかのトラブルが発生したと考えられるため、緊急対応として、希釈放流措置が取れるような、システムが望ましい。その間に菌の活性低下の要因解析と対応策を進めることができる。

【0058】**【実施例】**

以下、実施例により本発明をより具体的に説明するが、これらは本発明の範囲

をなんら限定するものではない。

【 0 0 5 9 】

(実施例 1)

<無電解メッキ廃液>

試験用のアミノポリカルボン酸を含有する廃水試料として、市中の化学銅メッキ工場より入手した無電解メッキ廃液を用いた。この廃液の組成は、以下の通りであった。

C O D	2000ppm
Cu	220ppm
EDTA	880ppm
ホルムアルデヒド	1500ppm
pH	9.5

【 0 0 6 0 】

<高速電解酸化処理>

この試料廃液を超高速電解酸化処理装置BCナイン 8 0 1 型（日本テクノ（株）製）の、回分式で被処理水の充填量は 8 0 L の電解槽に入れ、以下の条件下にて通電し電解酸化を行なった。

陽極	二酸化鉛板（市販のもの）
陰極	ステンレス板（S U S 3 1 6）
極間距離	2 0 mm
電解助剤（日本テクノ（株）製、B C クリーン # 105）	6.0 Kg
pH調整	硫酸 1 0 0 m L
電流	650 A
電圧	5.5 V
電解温度	7 6 ℃

電解酸化の進行途上で反応液をサンプリングして C O D 及び E D T A 量を測定した。

電解酸化処理の結果を表 1 に示す。

【0061】

【表 1】

表 1

電解時間	COD	EDTA
0	20000	620
1	17500	540
2	16000	380
4	9000	0
6	5000	0
8	4000	0
10	3000	0

単位: COD は ppm, EDTA は mg/L

【0062】

電解酸化処理時間が 4 時間で廃水中の EDTA 量は非検出レベルとなり、COD は 50% 以下に低下した。比較のために、従来の電解法である特開平 4-244299 号の実施例 1 に記載の電解装置を用い、上記試料廃液を実質的に同条件で電解酸化を行なったところ、10 時間の処理を行なった後でも COD 値は 6000 ppm であった。

【0063】

(実施例 2)

<微生物の馴化培養>

EDTA の銅錯体を含む下記培養液 500ml を 120℃ で 20 分間オートクレーブにて殺菌後、この培地に下記菌株を接種し、37℃ で 5 日間静置培養を行った。

ポリペプトン 0.5%
 酵母エキス 0.1%
 Cu-EDTA 0.1%
 1/30M リン酸緩衝液 500ml
 pH 6.0

菌株: Bacillus editabidus-1 (微工研菌寄 第 13449 号)

【0064】

＜無電解メッキ廃液＞

試験用のアミノポリカルボン酸を含有する廃水試料としては、実施例 1 に用いたものと同じ市中の化学銅メッキ工場より入手した無電解メッキ廃液を用いた。

＜高速電解酸化処理＞

実施例 1 に用いたものと同じ超高速電解酸化処理装置 BC ナイン 801 型（日本テクノ（株）製）を実施例 1 と同じ電解条件で電解酸化を行なった。

【0065】

＜微生物処理＞

電解酸化の進行途上で反応液を各回 1 リットルずつ取り出し、回分式生物処理を行なった。即ち、容量 2 リットルの回分式生物処理槽に上記 0.1% Cu-EDTA 培地で馴化した菌（乾燥重量で 800mg）を添加し、取り出した反応液を注ぎ込み、8 時間曝気した後、COD 及び EDTA 量を測定した。なお、EDTA 量は日本写真学会誌 58 巻 105 頁（1995）に記載のイオンクロマトグラフ法に順じて行なった。

電解酸化及び引き続き行なった生物処理の結果を表 2 に示す。

【0066】

【表 2】

表 2

電解時間	COD	EDTA	生物処理後の COD	生物処理後の EDTA
0	20000	620	17000	180
1	17500	540	15000	110
2	16000	380	1800	0
4	9000	0	600	0
6	5000	0	400	0
8	4000	0	100	0
10	3000	0	60	0

単位：COD は ppm, EDTA は mg/L

【0067】

表 2 の結果から、EDTA として定量される成分が分解してもなお残存する C

OD寄与成分(EDTA分解物と考えられる)が微生物分解処理によって分解されてCOD値が低減して、電解酸化処理と微生物処理との組み合わせ処理が有効であることが判った。

【0068】

(実施例3)

実施例2と同様に電解酸化処理と微生物処理を組み合わせた廃水処理を行なった。但し、微生物は、実施例2で用いた馴化した微生物を高分子担体(バイオチューブ 新日本製鉄製)に担持させてものを用いた。(菌体添加量は1と同じ乾燥重量800mgとなるようにした)。担体の投入量は菌体の50倍とした。

実施例2と同様にEDTA量、COD値を測定し、結果を表3に示した。

【0069】

【表3】

表3

電解時間	COD	EDTA	生物処理後のCOD	生物処理後のEDTA
0	20000	620	15500	150
1	17500	540	13500	80
2	16000	380	1500	0
4	9000	0	480	0
6	5000	0	150	0
8	4000	0	80	0
10	3000	0	70	0

単位: CODはppm, EDTAはmg/L

【0070】

表3の結果を実施例2の結果(表2)と比較すると、実施例2に示した微生物を直接生分解槽に添加する方法よりも、微生物を固定化担体に担持させて用いる本実験のほうがより効率的にCODが低下しているのがわかる。

【0071】

(実施例4)

実施例2と同様な実験を菌株を以下のものに変えて行なった。

菌株: *Pseudomonas editabidus*-1 (微工研菌寄 第13634号)

試験結果は、COD低下速度、EDTA減少速度ともに、実施例2とほぼ同じであった。したがって、本発明の有機廃水処理方法が菌種によらず良好な結果が得られることが判った。

【0072】

【発明の効果】

アミノポリカルボン酸を含有する有機廃水に高速度電解酸化処理を施す本発明の有機廃水の処理方法は、従来の電解酸化処理では得られない高酸化速度（COD低減速度）と高分解率が得られる。しかも高速度高分解率であるので、処理時間が短く低コストで処理される。とくに高速度電解酸化処理と微生物処理を組み合わせると、一層のCOD低減効果が得られる。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 難生分解性の廃水、とくにアミノポリカルボン酸を含有する有機廃水のCODを実質的に低減させ、かつ低コストで処理可能な廃水処理方法を提供すること。

【解決手段】 アミノポリカルボン酸を含有する有機廃水に高速度電解酸化処理を施すアミノポリカルボン酸含有有機廃水の処理方法。とくに、上記高速度電解酸化処理に続けて微生物処理を行なう有機廃水処理方法。

【選択図】 なし

特願 2 0 0 2 - 2 4 0 6 0 8

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[0 0 0 0 0 5 2 0 1]

1. 変更年月日

1 9 9 0 年 8 月 1 4 日

[変更理由]

新規登録

住 所

神奈川県南足柄市中沼 2 1 0 番地

氏 名

富士写真フイルム株式会社